

# BEST AVAILABLE COPY

<p>87.064803/09      A93 H01 (A18)      HUTC 13.08.85  HUTCHINSON SA      *WO 8701-070-A  13.08.85-FR-01 2332 (26.02.87) 829C-67/20 COB1-09/32 F161-59/02  Synthetic thermal insulation material config. hollow glass microbeads  - embedded in elastomeric matrix, used for insulating underwater  pipelines for conveying gas or oil  CB7-027047      E(A1 BE CH DE GB IT NL SE) N(AU DK JP NO US)</p>	<p>A18-R4, 12-H2D1, 12-W10C, 12-W12) H(3-B)  such that the material can be shaped or deformed locally to  achieve a small radius of curvature without loss of its  qualities.  PREPARATION  The microbeads are mixed with the matrix, the latter  being liquid or powdery, under low shear until a homogeneous  prod. is obt'd. which is then crosslinked, pref. by vulcan-  isation.  The microbeads are pref. pretreated with a coupling  agent comprising an isocyanate or organofunctional silane  used in amt. of 1-10 wt. % w.r.t. the matrix.  The matrix may be used in the form of a latex, a soln. or  a powder, the latter being obt'd. directly from prodn. of the  elastomer or by cryogenic grinding of an elastomer(s) mixed  with e.g., fillers, protective agents and vulcanisation agents.</p>
<p>Patentees: Hutchinson SA; Argy G. (US only)  Synthetic thermal insulation material comprises 40-80 vol. %  hollow glass microbeads embedded in a matrix made of an  elastomer of natural rubber, polychloroprene, styrene-buta-  diene copolymer, butadiene-acrylonitrile copolymer, polynor-  bornene, EPDM, butyl rubber or the like, to obtain a density  of 0.5-0.65 and a coefficient of thermal conductivity of 90-  130 mWm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.  USE/ADVANTAGES  The material is used partic. for insulating underwater  pipelines for the transportation of gas or oil from off-shore  oil fields or urban heating conduits  The material has a low coefficient of thermal expansion, and a  high resistance to hydrostatic pressure and that up to at  least 115-120° C with, simultaneously, a deformation capacity</p>	<p>APPLICATIONS  Heat insulating means are obt'd. by prep'g. several thin  layers of the material either by depositing each layer with a  doctor blade on a support to a thickness of 0.5-1 mm or by  continuously forming the layers in adjacent horizontal or  vertical tanks with drying zones in between and a vulcanisa-  tion zone.  WO8701070-A*</p>

PERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

tion zone at the end. The individual dried layers are stacked and slightly compressed and finally vulcanised.

The insulation means pref. comprise sleeves with undulated front and rear surfaces of conligated shape to allow interfitting of adjacent sleeves. The sleeves may be bonded to each other with a low modulus adhesive, pref. PU, polysulphide and/or polychloroprene and with an anticorrosion layer via a high modulus adhesive pref. epoxy. (22pp950 RKMHDW<sup>g</sup>N00/1).

(F)ISR: US3856721 DE2648595 FR2361438 GB1195568  
US3300421 FR2245478 US3300421 FR2245478 FR610915  
FR1239174 US4287245 GB-877254 GB1372845 2 Jnl.Ref.

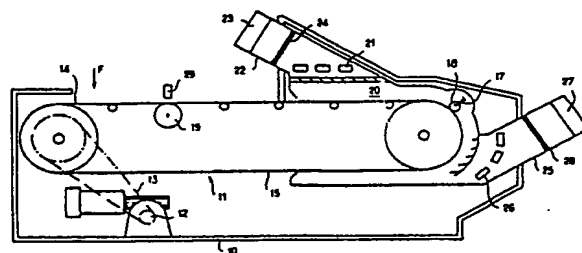
W08701070-A

PERWENT PUBLICATIONS LTD.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>4</sup> :</b> <b>B29C 67/20, C08J 9/32</b> <b>F16L 59/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 87/ 01070</b> <b>(43) Date de publication internationale: 26 février 1987 (26.02.87)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR86/00285</b> <b>(22) Date de dépôt international: 11 août 1986 (11.08.86)</b> <b>(31) Numéro de la demande prioritaire: 85/12332</b> <b>(32) Date de priorité: 13 août 1985 (13.08.85)</b> <b>(33) Pays de priorité: FR</b> <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HUTCHINSON, SOCIÉTÉ ANONYME [FR/FR]; 2, rue Balzac, F-75008 Paris (FR).</b> <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : ARGY, Gilles [FR/FR]; 15ter, rue Nationale, F-78940 La Queue les Yvelines (FR). CHEYMOL, André [FR/FR]; 15, route Descartes, F-86220 Dangé Saint Romain (FR). PHALIP, Patricia [FR/FR]; Résidence du Parc, F-45200 Montargis (FR). VERSCHAVE, Adrien [FR/FR]; 392, rue Peynault, Amilly, F-45200 Montargis (FR).</b>		<b>(74) Mandataires: ORES, Bernard etc.; Cabinet Ores, 6, avenue de Messine, F-75008 Paris (FR).</b> <b>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US.</b> <b>Publiée</b> <b>Avec rapport de recherche internationale.</b>
<b>(54) Title: SHEET INSULATING MATERIAL OF THE SYNTACTIC TYPE, MACHINE AND METHOD FOR THE FABRICATION THEREOF AND INSULATING MEANS COMPRISING SUCH MATERIAL</b>		
<b>(54) Titre: MATERIAU D'ISOLATION THERMIQUE DU TYPE SYNTACTIQUE, MACHINE ET PROCÉDE POUR SA FABRICATION ET MOYEN D'ISOLATION COMPORTANT UN TEL MATERIAU</b>		
<b>(57) Abstract</b> <p>Heat insulating material of the syntactic type comprising a filler of hollow glass microballs embedded in a matrix, and fabrication method. The matrix is selected from the family of elastomers such as natural rubber, polychloroprene, styrenebutadiene copolymers (SBR), butadiene-acrylonitrile copolymers (NBR), polynorbornenes, ethylene-propylene-diene monomers (EPDM), butyle rubbers and the like. For the fabrication of the material, hollow glass microballs are incorporated into a matrix in liquid or pulverulent phase, and the microballs and the matrix are mixed together without applying large shearing efforts and finally a cross-linking treatment is operated. The material is usable particularly for insulating underwater pipelines for the transportation of gas or oil from off-shore oil fields or urban heating conduits.</p>		
<b>(57) Abrégé</b> <p>Matériau d'isolation thermique du type syntactique, comportant une charge de microbilles de verre creuses noyées dans une matrice et son procédé de fabrication. La matrice est choisie dans la famille des élastomères comme le caoutchouc naturel, le polychloroprène, les copolymères styrènebutadiène (SBR), les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR), les polynorbornènes, les éthylène-propylène-diènes monomères (EPDM), les caoutchoucs butyle et analogues. Pour la fabrication du matériau, on incorpore les microbilles de verre creuses dans une matrice à l'état liquide ou pulvérulent, on mélange l'ensemble sans application d'efforts de cisaillement importants et on procède à un traitement de réticulation. Le matériau est utilisable, notamment, pour l'isolation de conduites sous-marines de transport de gaz ou d'huile de champs pétroliers off-shore ou de canalisation de chauffage urbain.</p>		



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

**BEST AVAILABLE COPY**

MATERIAU D'ISOLATION THERMIQUE DU TYPE SYNTACTIQUE, MACHINE  
ET PROCEDÉ POUR SA FABRICATION ET MOYEN D'ISOLATION COMPORTANT  
UN TEL MATERIAU

L'invention a pour objet un matériau d'isolation thermique, du type syntactique, un procédé et une machine pour sa fabrication, ainsi que des moyens d'isolation comportant un tel matériau.

On sait que l'exploitation de champs pétroliers off-shore exige le transport, de l'huile ou du gaz extrait, par des canalisations ou conduites sous-marines qui doivent être isolées thermiquement. Les matériaux mis en oeuvre pour une telle application doivent non seulement présenter de bonnes caractéristiques d'isolation thermique mais, en outre, ils doivent pouvoir résister aux pressions hydrostatiques élevées qui existent au fond de la mer et conserver leurs propriétés aux températures d'utilisation qui peuvent être de l'ordre de 120°C.

On a déjà proposé, dans ce but, des réalisations comportant une gaine en un matériau du type mousse de polyuréthane ou mousse de PVC à faible coefficient de conductibilité thermique. Cependant, comme ces matériaux ne présentent pas d'eux-mêmes des caractéristiques mécaniques suffisantes, eu égard notamment aux contraintes de pression hydrostatique pour le premier et eu égard aux contraintes de pression hydrostatique et de température pour le second, on doit associer à ces matériaux mousse d'autres moyens destinés à conférer à l'ensemble les qualités requises.

On peut alors envisager l'emploi d'autres matériaux connus, à faible coefficient de conductibilité thermique, par exemple un matériau composite incorporant des micro-sphères ou microbilles de verre creuses dans une matrice de résine polyester. Une telle mousse syntactique de polyester est décrite par exemple, dans GB-A-1.372.845

Si un tel matériau présente des caractéristiques mécaniques élevées, en particulier de rigidité, tout en étant notablement moins lourd que les matériaux usuels, il ne peut être mis en oeuvre que de manière très particulière dans le domaine de la protection de conduites sous-marines.

Or, pour des applications relatives à l'exploitation de champs pétrolifères off-shore ou, de façon générale, pour l'isolation thermique de canalisations transportant un fluide présentant un gradient thermique élevé avec l'environnement, comme par exemple des canalisations enterrées de chauffage urbain, les moyens d'isolation doivent non seulement présenter les caractéristiques énoncées ci-dessus mais, en outre, doivent pouvoir subir des déformations relativement importantes sans qu'il n'apparaisse de dommages, comme des ruptures, là où le matériau est amené à prendre la forme d'une surface à faible rayon de courbure.

La raison en est que, quelle que soit la technique de pose des conduites sous-marines, - utilisation d'une barge sur laquelle des tronçons successifs et adjacents sont

reliés entre eux puis immergés, ou bien assemblage à terre puis remorquage sous l'eau de la conduite assemblée -, des zones d'inflexion de la conduite apparaissent, lesquelles peuvent conduire à des détériorations des moyens d'isolation thermique lorsque le matériau mis en oeuvre pour de tels  
5 moyens n'est pas suffisamment souple.

La présente invention s'est en conséquence donné pour but de pourvoir à un matériau d'isolation thermique qui réponde mieux aux nécessités de la pratique que les matériaux  
10 visant au même but proposé dans l'Art antérieur.

C'est, d'une façon générale, un but de l'invention de fournir un tel matériau d'isolation thermique, du type syntactique, qui réponde d'une manière satisfaisante aux exigences contradictoires rappelées ci-dessus, à savoir,  
15 présenter un faible coefficient de conductivité thermique et une résistance élevée aux pressions hydrostatiques et cela jusqu'à des températures d'au moins 115°-120°C avec, simultanément, une capacité de déformation telle que le matériau puisse être mis en forme, ou subir une déformation lui conférant localement un faible rayon de courbure sans perte de  
20 ses qualités.

C'est, aussi, un but de l'invention de fournir un procédé pour la fabrication industrielle d'un tel matériau comportant une matrice renfermant une charge de microbilles  
25 ou microsphères de verre creuses.

C'est, encore, un but de l'invention de fournir un moyen d'isolation thermique faisant application d'un tel matériau syntactique et qui soit particulièrement bien adapté pour son utilisation sur des canalisations d'exploitation de  
30 champs pétroliers et/ou gaziers off-shore, ou sur des canalisations enterrées de chauffage urbain, par exemple.

Un matériau d'isolation thermique du type syntactique selon l'invention, comportant une charge de microbilles de verre creuses noyées dans une matrice, est caracté-  
35 risé en ce que la proportion de microbilles de verre creuses

est de 40 à 80 % en volume par rapport à la matrice laquelle est choisie parmi les élastomères du type caoutchouc naturel, polychloroprène, copolymère styrène-butadiène (SBR), copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR), polynorbornène, éthylène-propylène-diènes monomères (EPDM), caoutchoucs butyle et analogues, pour l'obtention d'une densité comprise entre environ 0,5 et 0,65 et un coefficient de conductivité thermique  $\lambda$  compris entre environ 90 et 130 mWm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Pour la liaison des microbilles de verre creuses à la matrice, un agent de pontage est prévu, constitué par un isocyanate ou un silane organofonctionnel présent dans une proportion comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport à la matrice élastomère.

Le procédé selon l'invention, pour la fabrication d'un matériau syntactique, tel que défini ci-dessus, est caractérisé en ce qu'on incorpore dans une matrice à l'état liquide ou pulvérulent, une charge de microbilles de verre creuses suivant une proportion comprise entre 40 et 80 % en volume de la matrice, en ce qu'on mélange la charge et la matrice sans application d'effort de cisaillement importants, - en tous cas notablement inférieurs à ceux usuellement mis en oeuvre dans le mélange des élastomères-, jusqu'à obtention d'un produit homogène et en ce qu'on soumet le produit à un traitement de réticulation.

Dans une forme de réalisation le traitement de réticulation est une vulcanisation.

Dans un mode opératoire la matrice est sous forme d'un latex.

Les microbilles de verre creuses sont alors traitées à l'aide d'un agent de pontage, comme un silane organofonctionnel, préalablement à leur incorporation dans le latex.

Dans un autre mode opératoire, la matrice est sous forme d'une dissolution.

Les microbilles de verre creuses sont alors



incorporées à la matrice simultanément à l'adjonction à cette dernière d'un agent de pontage verre-élastomère comme un isocyanate ou un silane organofonctionnel.

La matrice peut être sous forme liquide.

5 En variante elle est sous forme de poudre.

La poudre est avantageusement directement issue du procédé de fabrication de l'élastomère ou, en variante, est obtenue par broyage cryogénique d'un élastomère seul ou d'un mélange d'élastomère(s) et d'ingrédients comme des  
10 charges, des agents de protection et des agents de vulcanisation.

L'invention vise également un procédé pour la fabrication d'un matériau du type ci-dessus, caractérisé en ce que le produit homogène constitué par la matrice et la  
15 charge de microbilles de verre creuses est déposé sous forme d'une couche mince sur un support, en ce que ladite couche est soumise, le cas échéant, à une coagulation, puis à un séchage, et en ce que ces opérations sont répétées jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée du matériau qui est alors soumis au  
20 traitement de réticulation, comme une vulcanisation.

Un moyen d'isolation thermique, suivant l'invention, utilisable notamment pour le calorifugeage de canalisations de transport d'un fluide présentant un gradient de température avec l'espace environnant, comme une conduite de  
25 transport d'huile ou de gaz de champ pétrolier off-shore, ou une canalisation de chauffage urbain, est caractérisé en ce qu'il comprend un manchon en le matériau syntactique défini ci-dessus, ledit manchon étant limité sur ses faces frontales antérieure et postérieure par des surfaces ondulées  
30 de formes conjuguées permettant l'emboîtement de manchons adjacents.

Dans une réalisation avantageuse, dans laquelle la canalisation proprement dite est revêtue d'une couche anti-corrosion en soi connue, les manchons sont enfilés à  
35 glissement sur ladite couche et solidarisés avec elle à

l'aide d'adhésifs à haut module, en particulier du type époxy et, complémentaiement, les manchons adjacents sont solidarisés entre eux au moyen d'adhésifs à bas module, en particulier du type polyuréthane, polysulfure et/ou polychloroprène.

5 L'invention sera bien comprise par la description qui suit, faite à titre d'exemple et en référence au dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est une vue très schématique d'une machine de fabrication d'un matériau selon l'invention ;  
10 et

- la figure 2 est une vue schématique partielle, en coupe, d'un moyen d'isolation thermique selon l'invention.

Pour l'obtention d'un matériau syntactique de faible conductivité thermique, de l'ordre de  $90 \text{ à } 130 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  
15 résistant à des températures de l'ordre de  $120^\circ\text{C}$ , pratiquement dépourvu de fluage à cette température sous une pression hydrostatique de l'ordre de 40 bars et qui, en outre, soit suffisamment souple pour pouvoir subir un allongement de 7 à 10 % sans rupture et sans perte de ses propriétés, l'invention  
20 prévoit de noyer une charge de microbilles de verre creuses, dans une proportion de 40 à 80 % en volume dans une matrice choisie parmi les élastomères du type du caoutchouc naturel, du polychloroprène, des copolymères styrène-butadiène (SBR), des copolymères-butadiène-acrylonitrile (NBR), du polynorbornène,  
25 des éthylène-propylène-diènes monomères (EPDM), des caoutchoucs butyle, et analogues. La matrice permet d'obtenir pour le matériau syntactique de l'invention les caractéristiques de souplesse recherchée, tandis que l'utilisation de microbilles de verre creuses permet l'introduction dans la matrice de gaz  
30 favorable à l'obtention d'un faible coefficient de conductibilité thermique tout en assurant les qualités requises de résistance à la pression en raison de la forme sphérique des particules de la charge à laquelle sont attachés un module élevé et une résistance intrinsèque spécifique.

35 L'adjonction à une matrice en matériau élasto-

mère de microbilles de verre creuses, ayant une résistance à l'écrasement inférieure à 4.000 psi, ne peut pas, cependant, être réalisée par les techniques usuelles d'incorporation de charges minérales ou de noir de carbone au caoutchouc ou analogue. Les essais effectués par la Demanderesse sur des mélangeurs BANBURY, ou sur des mélangeurs ouverts à cylindre, ont tous conduit à des produits inacceptables, les microbilles de verre étant brisées par les efforts de cisaillement élevés nécessaires à leur bonne dispersion dans le caoutchouc.

Après abandon de cet axe de recherche, la Demanderesse a constaté, de façon surprenante, que de bons résultats pouvaient être obtenus en procédant à l'incorporation des microbilles de verre creuses dans la matrice élastomère sous forme pulvérulente ou sous forme liquide et cela par des procédés qui n'imposent pas aux microbilles de verre des contraintes de cisaillement élevées susceptibles de les écraser.

De façon plus précise, l'invention prévoit dans un premier mode opératoire d'effectuer le mélange des microbilles de verre creuses et de l'élastomère à l'état liquide en incorporant les microbilles à la matrice alors que celle-ci est sous forme d'un latex.

Ce dernier est formulé suivant les méthodes usuelles.

Compte tenu de ce qu'il n'est pas possible d'introduire des charges sèches dans un latex, d'une part et, d'autre part, de ce que l'adhérisation des microbilles de verre creuses à la matrice élastomère ne peut pas être obtenue directement, l'invention prévoit de traiter d'abord lesdites microbilles de verre creuses à l'aide d'un agent de pontage verre-élastomère, comme un silane organofonctionnel, puis de mettre lesdites microbilles de verre creuses ainsi traitées en suspension dans l'eau additionnée d'un agent épaississant du latex.

Après une courte période de repos de la suspension provoquant l'élimination de l'air, le latex est versé lentement sous agitation dans la suspension de microbilles de verre creuses pour l'obtention d'un mélange homogène, mais sans application de pression et sans application de forces de cisaillement importantes, comme indiqué ci-dessus.

Si le mode de coagulation choisi est une coagulation par action de la chaleur, on introduit alors dans le mélange un agent approprié de coagulation thermo-sensible.

Qu'un tel agent ait ou non été ajouté au mélange homogène, celui-ci est ensuite déposé à la racle sous forme d'une couche mince sur un support, comme un tapis métallique, où on procède à la coagulation de la partie latex, soit par action d'un agent coagulant externe préalablement pulvérisé sur le support, soit par action de la chaleur, soit encore par déshydratation ou par action du froid.

Après coagulation et, le cas échéant, essorage du latex, la couche mince déposée est séchée, par exemple à l'aide d'un courant d'air chaud ventilé où encore à l'aide d'un rayonnement infra-rouge.

Le séchage est conduit, d'une part, de manière à être complet dans un temps relativement court, permettant ainsi une fabrication industriellement possible sur le plan économique et, d'autre part, de manière qu'il n'apparaisse aucune discontinuité à l'interface billes de verre creuses/latex susceptible de conduire à une porosité du produit final.

Lorsqu'une première couche mince a été obtenue par ce processus, celui-ci est reconduit pour la formation d'une nouvelle couche et cela jusqu'à obtention d'un matelas dont l'épaisseur est celle choisie pour le matériau isolant lequel est alors vulcanisé par les procédés usuels de vulcanisation du caoutchouc.

Dans un second mode opératoire, l'invention prévoit l'incorporation des microbilles de verre creuses dans une dissolution d'élastomère.

Dans ce mode de réalisation, l'élastomère qui est de tout type susceptible de former une dissolution est mis en solution dans un solvant approprié et les microbilles de verre creuses préalablement traitées comme indiqué ci-dessus, c'est-à-dire auxquelles on a associé un agent de pontage verre-élastomère, par exemple un isocyanate ou un silane organofonctionnel, sont introduites à l'état de poudre sèche dans la dissolution d'élastomère, sous agitation, mais sans pression et sans que soient créées des contraintes importantes de cisaillement.

La procédure est alors celle décrite ci-dessus pour le latex, c'est-à-dire dépôt à la racle d'une mince couche de mélange homogène sur un tapis métallique ou analogue, séchage de ladite couche en observant les conditions indiquées ci-dessus, dépôt d'une nouvelle couche de mélange et séchage de cette nouvelle couche, etc... jusqu'à obtention du nombre de couches nécessaire pour former par superposition un matelas ayant l'épaisseur souhaitée du matériau isolant. Lorsque cette épaisseur est atteinte, le matelas est maintenu assemblé sous pression et l'ensemble est alors soumis à un traitement de vulcanisation comme indiqué ci-dessus.

Dans encore un autre mode de réalisation, l'invention prévoit de réaliser le mélange de microbilles de verre creuses et de la matrice élastomère en incorporant lesdites microbilles de verre, - préalablement traitées pour permettre leur adhérisation satisfaisante ultérieure à la matrice -, dans un élastomère à l'état liquide.

Un tel procédé peut être mis en oeuvre pour les élastomères que l'on trouve dans le commerce sous cette forme, qu'il s'agisse de mono ou de bicomposants, c'est-à-dire pour des élastomères du type de ceux connus sous le nom de nitriles liquides, de polybutadiènes et autres.

Après obtention d'un mélange homogène de microbilles de verre creuses et d'élastomère à l'état liquide,

on procède comme indiqué immédiatement ci-dessus en référence à une dissolution d'élastomère, sans que l'on fasse application, cependant, d'une opération de séchage.

Dans encore un autre mode de réalisation, les 5 microbilles de verre creuses sont incorporées à l'élastomère alors que celui-ci est sous forme pulvérulente.

Dans ce mode de réalisation, bien approprié à la fabrication de matériaux thermiquement isolants dont la matrice est un élastomère du type nitrile ou polynorbornène, 10 ou SBR, ou du type caoutchouc naturel, l'incorporation des microbilles de verre creuses est réalisée dans un mélangeur à poudre dans lequel on introduit initialement, outre l'élastomère en poudre, les ingrédients habituels des mélanges d'élastomères, c'est-à-dire des charges, des agents de protection, 15 le cas échéant des agents de vulcanisation, de réticulation, etc... puis, petit-à-petit, les microbilles de verre creuses, lesquelles ont été préalablement traitées à l'aide d'un agent de pontage, comme un organosilane, pour assurer une adhérisation satisfaisante de la charge et de 20 la matrice.

Lorsque le mélange en poudre est suffisamment homogène, il est introduit dans la trémie d'alimentation d'une machine d'extrusion, comme une boudineuse à vis : le passage de la poudre au travers de la machine contribue à 25 l'obtention d'une bonne homogénéité du mélange tandis que par un choix convenable de la tête d'extrusion on obtient à la sortie de celle-ci le matériau d'isolation thermique à la forme et aux dimensions souhaitées.

La vulcanisation de l'élastomère est ensuite 30 conduite de manière usuelle, avantageusement par un processus continu, comme un passage en tunnel d'air chaud, ou par un rayonnement UHF, etc...

Pour le mode de réalisation qui vient d'être décrit immédiatement ci-dessus, la poudre d'élastomère est 35 avantageusement directement issue du procédé de fabrication

de l'élastomère.

En variante, la poudre est obtenue par broyage cryogénique.

Dans une réalisation de ce procédé on prépare tout d'abord, pour obtenir une poudre, un mélange d'élastomère et des ingrédients usuels pour ces mélanges, puis on effectue un broyage cryogénique puis on procède à l'incorporation des microbilles de verre creuses préalablement traitées audit mélange qui est alors introduit dans la trémie d'alimentation de la boudineuse.

Pour la mise en oeuvre du procédé par un processus discontinu, l'invention envisage l'utilisation d'une machine du type de celle illustrée très schématiquement sur la figure 1. Elle comprend, monté dans un bâti 10, un tapis métallique sans fin 11 entraîné à partir d'un moteur 12 par une transmission à chaîne 13 et dont les brins opératoires 14 et 15, horizontaux, sont logés pour leur plus grande partie dans un tunnel 20 muni de rampes à rayonnement infrarouge 21 et/ou de résistances chauffantes et auquel se raccorde la canalisation de sortie 22 d'un ventilateur 23 pour l'extraction et l'évacuation de la vapeur d'eau ou des vapeurs de solvant, le réglage du débit d'air étant obtenu à l'aide d'un papillon 24. A l'amont de la canalisation 22, dans le sens d'avance du tapis sans fin 11, débouche également dans le tunnel 20 une canalisation 25. Dans celle-ci sont placées des résistances électriques à ailettes de chauffage 26 et/ou des rampes à rayonnement infra-rouge pour le traitement de réticulation. Un ventilateur 27 assure la circulation de l'air chaud dont le débit est réglé à l'aide d'un papillon 28.

Dans une telle machine, et comme explicité ci-dessus, le mélange homogène de microbilles de verre creuses et d'élastomère est déposé sous forme d'une couche mince sur le brin supérieur 14 du tapis sans fin, à l'extérieur du tunnel 20 et au voisinage du début du brin 14, comme

montré par la flèche F. Une racle 29 et un contre cyclindre 19 permettent de régler l'épaisseur de la couche déposée. Complémentairement, un cylindre 18 dont la distance au tapis 11 peut être réglée par des moyens 17 et qui est placé entre 5 les canalisations 22 et 25 permet de régler l'épaisseur du matelas obtenu par fabrication des couches minces successives comme explicité ci-dessus.

Dans un processus de fabrication en continu, on opère à l'aide d'une multiplicité de bacs adjacents à dis- 10 position horizontale, ou à disposition verticale, dont l'un est destiné à recevoir le latex, un autre les coagulants, etc... et qui sont parcourus par une bande transporteuse sans fin, laquelle traverse successivement des zones de séchage, par exemple à rayonnement infra-rouge, des zones de vulcanisa- 15 tion puis fait retour au bac de latex, etc...

L'invention est illustrée ci-après, et sans que ces indications aient quelque caractère limitatif que ce soit, par les exemples suivants mettant en oeuvre différentes formules de matériau d'isolation thermique selon l'invention.

## 20 I - MATERIAUX OBTENUS A PARTIR D'UN LATEX

### Exemple 1

On prépare un latex A dont les proportions en parties en poids, par rapport au caoutchouc, sont les suivantes :

25	Latex de caoutchouc naturel (NR)	100
	Soude, pour stabilisation du latex	0,3
	Soufre	1,5
	Oxyde de zinc	1,5
30	Wingstay L (un produit anti-oxygène vendu sous cette dénomination par la société GOOD YEAR )	1,0
	MBT Zn (mercaptobenzothiazole de zinc à titre d'accélérateur de vulcanisation)	1,2
35	DEDC Zn (diéthylthiocarbamate de zinc à titre d'accélérateur de vulcani- sation)	0,05



On ajoute à ce latex 35 parties en poids équivalent à 48 % en volume de microbilles de verre creuses commercialisées par la Société 3M sous la référence B 37/2000.

Ces microbilles ont une densité réelle moyenne de 5 l'ordre de 0,37, une résistance à la pression de l'ordre de 14 MPa et une granulométrie telle que moins de 3 % en poids des microbilles de verre sont retenus sur le tamis 100 mesh (149 micromètres).

Préalablement à leur incorporation au latex, les 10 microbilles de verre creuses ont été trempées dans une solution aqueuse d'un aminosilane, tel que celui vendu par la Société DOW CORNING sous la référence Z 6020 puis séchées.

Après mélange intime des microbilles de verre 15 creuses et du latex on prépare, par la technique indiquée ci-dessus, c'est-à-dire le dépôt à la racle sur le tapis métallique de la machine montrée sur la figure 1, des couches dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et 1 mm.

La coagulation est obtenue par une déshydratation 20 en étuve suivie d'un séchage de 2 heures à 80°C puis 12 heures à 40°C.

Pour la fabrication d'une plaque de matériau thermiquement isolant d'une épaisseur d'environ 10 mm, on superpose entre une douzaine et une vingtaine de couches et l'ensemble 25 semble est vulcanisé à basse température, de l'ordre de 115°C pendant une durée d'environ 20 minutes.

Le matériau obtenu avait une densité  $d = 0,57$  et un coefficient de conductivité thermique  $\lambda = 96 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

#### Exemple 2

30 On prépare un latex B ayant la formulation suivante, en parties en poids par rapport au caoutchouc :

	Latex de polychloroprène (CR)	
	(tel que vendu par la Société BAYER	
	sous la dénomination BAYPREN T)	100
	Potasse	0,35
35	Soufre	1,0

	Oxyde de zinc	5,0
	Wingstay L (anti-oxygène)	1,5
	Stabilisant	1,0
	Emulsifiant	1,5
5	MBT, Zn, en tant qu'accélérateur	1,0

Les microbilles de verre creuses mises en oeuvre sont du type B 28/750 de la Société 3M ayant une densité réelle moyenne de 0,28, une résistance à la pression de 5,2 MPa et une granulométrie telle que moins de 5 % en poids  
10 sont retenus sur le tamis de 80 mesh (177 micromètres).

Pour effectuer des essais comparatifs, on incorpore les microbilles de verre creuses traitées comme dans l'Exemple 1, au latex B suivant des proportions différentes et l'on opère ensuite comme dans l'Exemple 1, c'est-à-dire que l'on  
15 fabrique des couches élémentaires d'une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm.

Dans cet exemple, toutefois, la coagulation est obtenue par le froid et elle est suivie d'un séchage en étuve  
20 jusqu'à un poids constant.

Pour la fabrication d'une plaque de matériau isolant d'une épaisseur d'environ 10 mm on superpose suivant un matelas une douzaine ou davantage de couches élémentaires et l'ensemble est vulcanisé à 125°C pendant environ 20 minutes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le  
25 Tableau I ci-après, pour les exemples 2A, 2B et 2C.

TABLEAU I

Exemples	Latex	Proportion de microbilles		Densité du matériau obtenu	Coefficient de conductibilité thermique $\lambda$ en $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$
		B 28/750			
30		Poids	Volume		
	2A	25	60	0,67	119
	2B	34	70	0,57	108
	2C	47	80	0,52	88

II - MATERIAUX OBTENUS A PARTIR D'UNE DISSOLUTIONExemple 3

On prépare tout d'abord la composition suivante en parties en poids par rapport au caoutchouc :

5	Polychloroprène du type de celui vendu par la Société DISTILGIL sous la dénomination BUTACLOR M C 322	100
	Noir de carbone	60
	Plastifiant aromatique	16
	Oxyde de magnésium	4
10	Oxyde de zinc	5
	Acide stéarique	0,5
	Anti-oxydène	4
	Accélérateur ETU	0,5
	Accélérateur DTMT	0,5

15 On prépare ensuite une dissolution de caoutchouc en mélangeant 2,5 parties en poids de trichloréthylène pour une partie en poids de la composition.

On ajoute ensuite à la dissolution ainsi préparée 39 parties en poids équivalent à 70% en volume de microbilles de verre du type 37/2000, vendues par la Société 3M et dont les caractéristiques ont été indiquées ci-dessus en référence à l'Exemple 1, ainsi que en tant qu'agent de pontage, un isocyanate comme celui vendu par la Société BAYER sous la dénomination DESMODUR RF.

25 Les microbilles de verre creuses sont introduites dans la solution sous agitation et on prépare par une technique analogue à celle des exemples 1 et 2, c'est-à-dire par dépôt à la racle du mélange sur un support approprié, de minces couches élémentaires ayant une épaisseur de l'ordre de 0,5 à 1 mm.

30 Les couches sont séchées dans une étuve à une température de l'ordre de 70 °C jusqu'à obtention d'un poids constant, c'est-à-dire jusqu'à ce que le pourcentage de perte de poids, dû à l'élimination de solvant, ne varie sensiblement plus.

Après réunion entre elles d'une douzaine ou davantage de couches pour l'obtention d'une plaque d'environ 10 mm d'épaisseur, avantageusement à l'aide d'une presse de type usuel, la plaque est soumise à un traitement de vulcanisation conduit à 150°C et pendant une durée d'environ 20 minutes.

Les caractéristiques du matériau thermiquement isolant obtenu sont les suivantes :

Densité  $d = 0,55$

10 Coefficient de conductibilité thermique :

$$\lambda = 97 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

En variante, le solvant est du toluène utilisé dans une proportion identique, c'est-à-dire de 2,5 parties en poids de toluène pour une partie en poids de la composition.

15 III - MATERIAUX OBTENUS A PARTIR D'UN ELASTOMERE  
PULVERULENT

Exemple 4

Le caoutchouc mis en oeuvre est du type nitrile avec la composition suivante en parties en poids par rapport  
20 au caoutchouc :

	Caoutchouc nitrile du type de celui vendu par la Société GOODYEAR sous la dénomination CHEMIGIUM P.83	100
	Diocetylphthalate	60
	Oxyde de zinc	5
25	Acide stéarique	1
	Soufre	1,25
	Accélérateur MTMT	0,4

Les microbilles de verre creuses sont celles vendues par la Société 3M sous la référence 38/4000, c'est-à-  
30 dire des microbilles de verre creuses ayant une densité réelle moyenne de 0,38 et une résistance à la pression de 28 MPa.

Ces microbilles de verre creuses sont traitées comme indiqué dans l'exemple 1 puis elles sont ajoutées à la poudre d'élastomère dans une proportion de 70 parties  
35 en poids, équivalent à 60% en volume, et le mélange homogène est extrudé.

Le matériau obtenu est vulcanisé à 150°C pendant environ 20 minutes.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

Densité  $d = 0,65$

5 Coefficient de conductibilité thermique :

$$\lambda = 110 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

#### Exemple 5

On prépare tout d'abord un mélange d'une poudre ayant la composition suivante, en parties en poids, par rapport au caoutchouc :

	Caoutchouc vendu par la Société CDF sous la dénomination NORSOREX	100
	ZnO	5
	Acide stéarique	1
15	CBS	3
	Soufre	2
	Somil A P	300

A cette composition on ajoute alors des microbilles de verre creuses du type de celles utilisées dans l'Exemple 2 et vendues par la Société 3M sous la dénomination B 28/750.

Ces microbilles de verre creuses, préalablement traitées conformément au procédé décrit dans l'exemple 1, sont ajoutées suivant 244 parties en poids, c'est-à-dire 60 % en volume.

Le mélange homogène est ensuite mis en forme par simple 25 dépose à la racle ou passage dans un organe conformateur.

Le matériau obtenu est vulcanisé et présente les caractéristiques suivantes :

Densité  $d = 0,65$

Coefficient de conductibilité thermique :

30  $\lambda = 126 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Il apparaît ainsi que le matériau selon l'invention présente de bonnes qualités d'isolation thermique pour le but recherché, avec un coefficient  $\lambda$  de l'ordre de 90 à 130  $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ainsi que de bonnes caractéristiques de résistance à la pression tout en étant facilement déformable.

En outre, l'adhérisation parfaite des microbilles de verre creuses à la matrice dans laquelle elles sont noyées confère au matériau selon l'invention d'excellentes propriétés de barrière anti-liquide, en particulier permet l'obtention  
5 d'un matériau s'opposant à la pénétration de l'eau, y compris à des températures de l'ordre de 120°C et plus.

Le matériau selon l'invention trouve ainsi une application particulièrement avantageuse dans la protection des conduits de transport de fluide chaud, qu'il s'agisse de  
10 vapeur d'eau dans des canalisations de chauffage urbain ou de gaz ou d'huile dans des pipelines sous-marins.

Dans ce dernier cas, en particulier, l'invention prévoit de conformer le matériau d'isolation thermique suivant des manchons 30, figure 2, dont une face frontale  
15 présente une saillie annulaire 32 et dont la face frontale opposée 33 présente un évidement annulaire 34 de forme conjuguée de celui de la saillie 32.

Pour le calorifugeage d'une conduite, la canalisation proprement dite 40 est d'abord revêtue d'une couche  
20 anti-corrosion 41 en soi connue, sur laquelle les manchons 30 sont enfilés à glissement et avec laquelle ils sont solidarisés, le cas échéant, à l'aide d'adhésifs du type à haut module comme des époxy. La forme conjuguée ondulée des faces  
25 frontales antérieure et postérieure du manchon sur lesquelles sont rapportés des colles ou adhésifs du type à bas module comme des polyuréthanes, des polysulfures et/ou polychloroprènes, pour la solidarisation de manchons adjacents, contribue à l'obtention de meilleures caractéristiques d'isolation thermique.

30 De façon en soi connue, la gaine de manchons adjacents et contigus, dont l'épaisseur peut être de l'ordre de 5 à 40 mm, peut, si nécessaire, être revêtue d'un ou de plusieurs autres éléments de protection, par exemple métallique ou en matière plastique.

En variante, et compte tenu des qualités de souplesse et de déformabilité du matériau selon l'invention, la gaine de protection est réalisée par enroulement et collage sur la couche 41 d'une bande de matériau syntactique, tel

5 que défini ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Matériau d'isolation thermique du type syntactique, comportant une charge de microbilles de verre creuses noyées dans une matrice, caractérisé en ce que la proportion de microbilles de verre creuses est de 40 à 80 % en volume par rapport à la matrice laquelle est choisie parmi les élastomères du type caoutchouc naturel, polychloroprène, copolymère styrène-butadiène (SBR), copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR), polynorbornène, éthylène-propylène-diènes monomères (EPDM), caoutchoucs butyle et analogues, pour l'obtention d'une densité comprise entre environ 0,5 et 0,65 et un coefficient de conductivité thermique  $\lambda$  compris entre environ 90 et 130 mWm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, pour la liaison des microbilles de verre creuses à la matrice, un agent de pontage constitué par un isocyanate ou un silane organofonctionnel présent dans une proportion comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport à la matrice élastomère.

3. Procédé pour la fabrication d'un matériau syntactique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on incorpore dans une matrice à l'état liquide ou pulvérulent une charge de microbilles de verre creuses suivant une proportion comprise entre 40 et 80 % en volume de la matrice, en ce que l'on mélange la charge et la matrice sans application d'efforts de cisaillement importants jusqu'à obtention d'un produit homogène et en ce qu'on soumet le produit à un traitement de réticulation.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement de réticulation est une vulcanisation.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matrice est sous forme d'un latex.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que préalablement à leur incorporation dans le



latex les microbilles de verre creuses sont traitées à l'aide d'un agent de pontage comme un silane organofonctionnel.

5 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matrice est sous forme d'une dissolution.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les microbilles de verre creuses sont incorporées à la matrice simultanément à l'adjonction à cette dernière d'un agent de pontage verre-élastomère comme un  
10 isocyanate ou un silane organofonctionnel.

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matrice est sous forme liquide.

10. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matrice est sous forme de poudre.

15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la poudre est directement issue du procédé de fabrication de l'élastomère ou est obtenue par broyage cryogénique d'un élastomère seul ou d'un mélange d'élastomère(s) et d'ingrédients comme des charges, des agents de protection et des agents de vulcanisation.

20 12. Procédé de fabrication d'un moyen d'isolation thermique à base du matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fabrique successivement une pluralité de couches minces en ledit matériau, chacune desdites couches étant séchée complètement, en ce  
25 qu'on réunit entre elles sous légère pression ladite pluralité de couches et en ce qu'on procède alors au traitement de réticulation qui est avantageusement une vulcanisation.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que chacune desdites couches est déposée à la  
30 racle sur un support approprié et à une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est réalisé en continu dans une multiplicité de bacs adjacents à disposition horizontale ou à disposition verticale avec interposition entre eux de zones de  
35 séchage et, in fine, une zone de vulcanisation.

15. Moyen d'isolation thermique, utilisable notamment pour le calorifugeage de canalisations de transport d'un fluide présentant un gradient de température avec l'espace environnant, comme une conduite de transport d'huile ou de gaz de champ pétrolier off-shore, ou une canalisation de chauffage urbain, caractérisé en ce qu'il comprend un manchon en le matériau syntactique selon l'une des revendications 1 ou 2, ledit manchon étant limité sur ses faces frontales antérieure et postérieure par des surfaces ondulées de forme conjuguée permettant l'emboîtement de manchons adjacents.

16. Dispositif de calorifugeage de canalisation de transport d'un fluide présentant un gradient de température avec l'espace environnant, comme une conduite de transport d'huile ou de gaz de champs pétrolier off-shore, ou une canalisation de chauffage urbain, caractérisé en ce qu'il comprend une multiplicité de manchons selon la revendication 15, lesdits manchons étant solidarisés les uns aux autres par leurs faces adjacentes à l'aide d'une colle ou d'un adhésif à bas module, avantageusement une colle ou un adhésif du type polyuréthane, polysulfure et/ou polychloroprène, et avec une couche anti-corrosion, en soi connue, qui garnit ladite canalisation par l'intermédiaire d'une colle ou adhésif à haut module, avantageusement du type époxy.

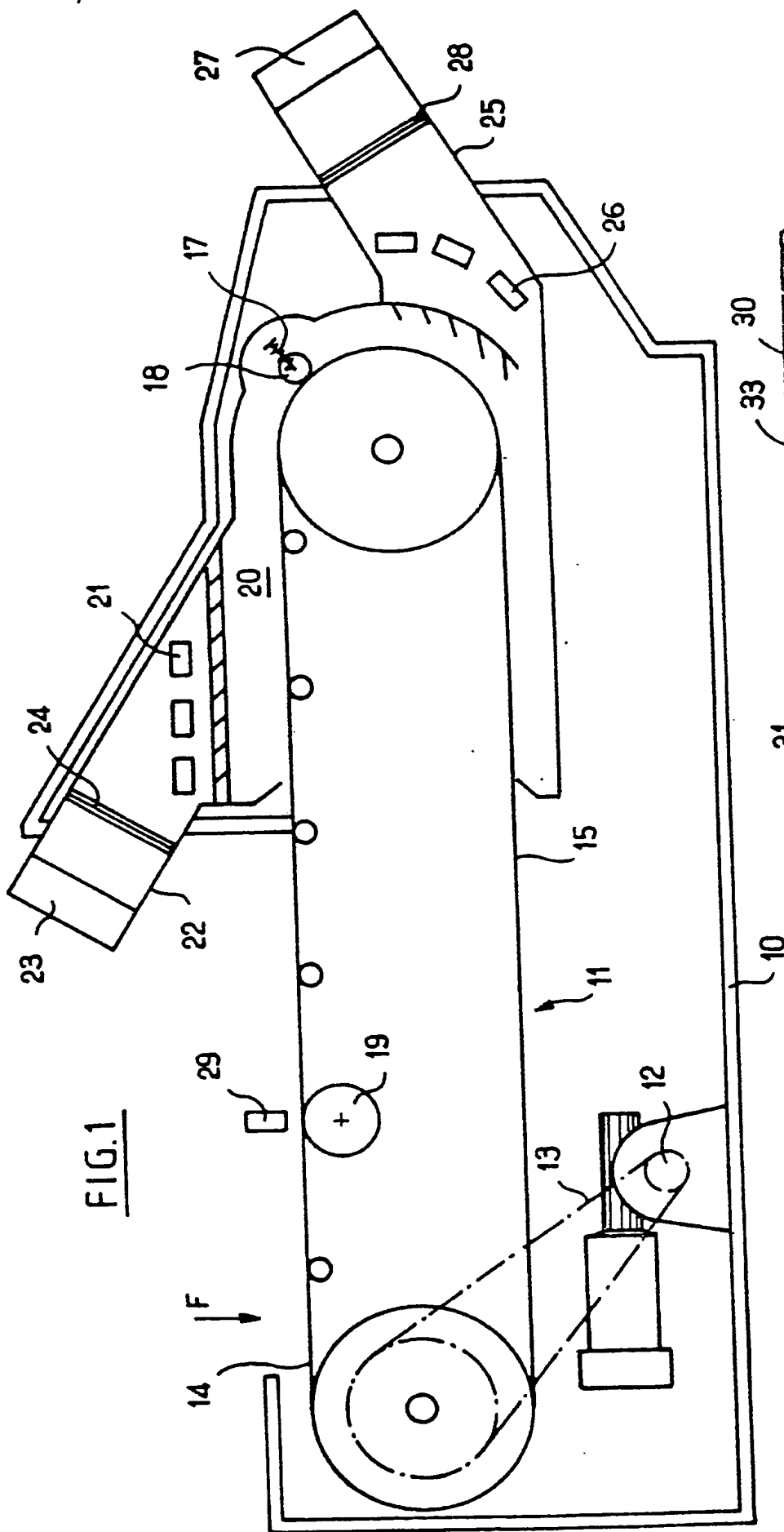


FIG. 1

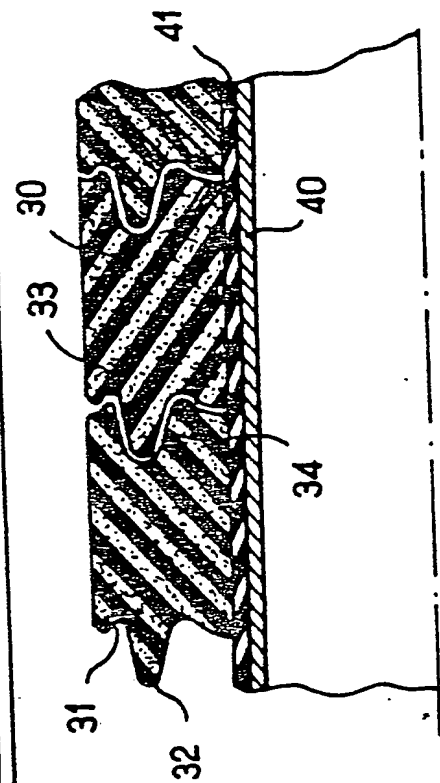


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 86/00285

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup> B 29 C 67/20; C 08 J 9/32; F 16 L 59/02		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>4</sup>	B 29 D; B 29 C; C 08 J; F 16 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	US, A; 3856721 (L.E. FRITSCHER) 24 December 1974, see abstract; claims; column 1, lines 4-20; column 1, lines 51 - column 2, line 20; figs.; column 4, lines 13-31; examples	1-4
Y	--	5, 6, 12-16
X	DE, A, 2648595 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 12 May 1977, see claims; page 4, line 1 - page 6, paragraph 2; page 10, paragraph 2	1-4, 7-9
X	FR, A, 2361438 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 March 1978, see claims; page 1, line 30 - page 3, line 36; page 4, lines 27-30	1-4, 7-9
X	GB, A, 1195568 (T.R.W) 17 June 1970, see claims; page 2, line 4 - page 3, line 21	1, 3
Y	US, A, 3300421 (P. MERRIMAN) 24 January 1967, see claims; column 1, lines 63-71; column 3, lines 8-13; examples	5, 6
Y	FR, A, 2245478 (CIE. LYONNAISE DE GENIE CHIMIQUE) 25 April 1975, see claims	12-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search 10 November 1986 (10.11.86)		Date of Mailing of this International Search Report 11 December 1986 (11.12.86)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	FR, A, 619915 (H. MANUEL) 12 April 1927, see abstract --	15
Y	FR, A, 1239174 (R. ESPETVEDT) 11 July 1960, see abstract; page 1, column 2, paragraph 6; page 1, column 2, last paragraph - page 2, column 1, paragraph 3; figs. --	15,16
Y	US, A, 4287245 (S. KIKUCHI) 1st. September 1981, see abstract; claims; column 1, lines 26-41; column 5, lines 42-63; column 6, lines 1-15; figs. --	15,16
Y	GB, A, 877254 (ICI) 13 September 1961, see claims; page 1, line 90 - page 2, line 7; figs. --	15,16
A	GB, A, 1372845 (VICKERS) 6 November 1974, see claims; page 3, lines 7-40 --	1,16
A	RAPRA Abstracts, vol. 12, No. 35, August 1975, (Shrewsbury, GB), "Freeze drying helps process syntactic foams", see abstract No. 36519L, & Prod. Engng., 46, No. 5, May 1975, p. 5 -----	11

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/FR 86/00285 (SA 14205)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 19/11/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3856721	24/12/74	None	
DE-A- 2648595	12/05/77	NL-A- 7612115	03/05/77
		FR-A, B 2346403	28/10/77
		GB-A- 1522898	31/08/78
		US-A- 4107134	15/08/78
		JP-A- 52057247	11/05/77
FR-A- 2361438	10/03/78	DE-A, C 2735788	16/02/78
		GB-A- 1541203	21/02/79
GB-A- 1195568	17/06/70	NL-A- 6711518	27/02/68
		DE-A, B 1720181	16/03/72
		FR-A- 1535144	
US-A- 3300421		DE-A- 1544731	26/06/69
		GB-A- 997334	
		NL-A- 287627	
		FR-A- 1349510	
FR-A- 2245478	25/04/75	None	
FR-A- 619915		None	
FR-A- 1239174		None	
US-A- 4287245	01/09/81	GB-A, B 2021230	28/11/79
GB-A- 877254		None	
GB-A- 1372845	06/11/74	None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 86/00285

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>4</sup> :      B 29 C 67/20; C 08 J 9/32; F 16 L 59/02		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>4</sup>	B 29 D; B 29 C; C 08 J; F 16 L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie *	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
X	US, A, 3856721 (L.E. FRITSCHER) 24 décembre 1974 voir résumé; revendications; colonne 1, lignes 4-20; colonne 1, ligne 51 - colonne 2, ligne 20; figures; colonne 4, lignes 13-31; exemples	1-4
Y	--	5, 6, 12-16
X	DE, A, 2648595 (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE) 12 mai 1977 voir revendications; page 4, ligne 1 - page 6, alinéa 2; page 10, alinéa 2	1-4, 7-9
X	FR, A, 2361438 (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE) 10 mars 1978 voir revendications; page 1, ligne 30 - page 3, ligne 36; page 4, lignes 27-30	1-4, 7-9
X	GB, A, 1195568 (T.R.W.) 17 juin 1970 voir revendications; page 2, ligne 4 - page 3, ligne 21	1, 3
	--	
	./.	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
10 novembre 1986	11 DEC 1986	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN MCL	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US, A, 3300421 (P. MERRIMAN) 24 janvier 1967 voir revendications; colonne 1, lignes 63-71; colonne 3, lignes 8-13; exemples ---	5,6
Y	FR, A, 2245478 (CIE. LYONNAISE DE GENIE CHIMIQUE) 25 avril 1975 voir revendications ---	12-14
Y	FR, A, 619915 (H. MANUEL) 12 avril 1927 voir résumé ---	15
Y	FR, A, 1239174 (R. ESPETVEDT) 11 juillet 1960 voir résumé; page 1, colonne 2, alinéa 6; page 1, colonne 2, dernier alinéa - page 2, colonne 1, alinéa 3; figures ---	15,16
Y	US, A, 4287245 (S. KIKUCHI) 1 <sup>er</sup> septembre 1981 voir résumé; revendications; colonne 1, lignes 26-41; colonne 5, lignes 42-63; colonne 6, lignes 1-15; figures ---	15,16
Y	GB, A, 877254 (ICI) 13 septembre 1961 voir revendications; page 1, ligne 90 - page 2, ligne 7; figures ---	15,16
A	GB, A, 1372845 (VICKERS) 6 novembre 1974 voir revendications; page 3, lignes 7-40 ---	1,16
A	RAPRA Abstracts, volume 12, no. 35, août 1975, (Shrewsbury, GB), "Freeze drying helps process syntactic foams", voir abrégé no. 36519L, & Prod. Engng., 46, no. 5, May 1975, p. 5 -----	11



# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 86/00285 (SA 14205)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19/11/86

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
US-A- 3856721	24/12/74	Aucun	
DE-A- 2648595	12/05/77	NL-A- 7612115 FR-A, B 2346403 GB-A- 1522898 US-A- 4107134 JP-A- 52057247	03/05/77 28/10/77 31/08/78 15/08/78 11/05/77
FR-A- 2361438	10/03/78	DE-A, C 2735788 GB-A- 1541203	16/02/78 21/02/79
GB-A- 1195568	17/06/70	NL-A- 6711518 DE-A, B 1720181 FR-A- 1535144	27/02/68 16/03/72
US-A- 3300421		DE-A- 1544731 GB-A- 997334 NL-A- 287627 FR-A- 1349510	26/06/69
FR-A- 2245478	25/04/75	Aucun	
FR-A- 619915		Aucun	
FR-A- 1239174		Aucun	
US-A- 4287245	01/09/81	GB-A, B 2021230	28/11/79
GB-A- 877254		Aucun	
GB-A- 1372845	06/11/74	Aucun	

Pour tout renseignement concernant cette annexe :  
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**